

多孔体の細孔構造と収着質の相転移現象に関する研究

著者	盛岡 良雄
号	533
発行年	1977
URL	http://hdl.handle.net/10097/24136

氏名・（本籍）	^{もり} 盛 ^{おか} 岡 ^{よし} 良 ^お 雄
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理第 5 3 3 号
学位授与年月日	昭和 5 2 年 9 月 2 8 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
最終学歴	昭和 4 5 年 3 月 静岡大学大学院工学研究科 （修士課程）合成化学専攻修了
学位論文題目	多孔体の細孔構造と収着質の 相転移現象に関する研究
論文審査委員	（主査） 教授 田 中 信 行 教授 齋 藤 一 夫 教 授 中 島 威

論 文 目 次

第 1 章	緒 論
第 2 章	球充てんモデルによる細孔構造の近似と収着質の 気液相転移現象
第 3 章	現実多孔体の細孔内における気液相転移現象
第 4 章	細孔内における気液固三相平衡系
第 5 章	細孔内液固相転移理論の実験的証明
第 6 章	結 言

論文内容要旨

第1章 緒 論

多孔体の微細な細孔の中に分散保持（収着）された物質は、通常の塊状態とは異なった物理化学的挙動を示すことがある。よく知られた等温収着線の吸・脱着過程も現象としてはその例であり、収着状態の物質は通常より低い蒸気圧を示す。

樋口らの提出した修正毛管凝縮理論によれば、細孔内の収着質は内壁上の単分子収着層と、その上に形成された毛管凝縮液相（通常の液相にほぼ等しい物性を有する）とに分けて考えられる。従って等温収着線の吸・脱着の各過程は、単分子層の未だ完成していない低比圧部を除いて、収着質分子の凝縮および蒸発現象として理解することができる。

異常現象はまた液固相転移においても現われ、この場合蒸気圧の低下のみならず、転移温度の低下と広域化が観察される。しかしこれらの現象の理解は未だ殆んど進んでいない。

本論文は収着状態の物質の気液および液固相転移において現われるこれらの異常現象を、毛管凝縮理論の立場から、界面が細孔壁の制約で曲面を呈することに帰して、多孔体の細孔構造との関連で説明しようとするものである。

第2章 球充てんモデルによる細孔構造の近似と収着質の気液相転移現象

多くの多孔体の細孔構造は、単位微小球の充てん体の充てん間隙として近似できる。細孔内における収着質の凝縮および蒸発の機構を解明するため、この単純な細孔モデルを先ず取上げた。樋口らは球が単一立方充てん、または最密充てんした場合について既に報告しているが、ここでは取扱いが困難なためこれまで検討を見合わせていた体心立方型充てん、ダイヤモンド型充てん、およびダイヤモンド型の変形である2段6球面型充てんを各々取上げ、理論的収着等温線の計算を試みた。

球充てん多孔体では何れの型式のものでも、数個の単位球によって囲まれた空洞部が、狭い窓を介して相互に連なり、三次元的細孔を構成している。この理想的細孔の中での凝縮液の分布状態をモデル化するため、任意の大きさの仮想球を考え、これを間隙内で単位球に接しながら動かして、このとき単位球と仮想球によって包まれる部分を凝縮液とみなすことにした。このモデルによってメニスカスの曲率半径（仮想球の半径に等しく置く）と、凝縮液容の関係を幾何学的に計算することができる。収着曲線の計算にはまた次のようなヒステリシス発生機構を取入れた。比圧の増加に伴う収着質の凝縮は、単位球の接触域から始まり、窓部、空洞部の順で狭い場所から広い場所へと進行する。一方、蒸発は液相内部からは起こらず、気相との界面からのみ起こる。従って空洞部の液体は、窓部の液体が蒸発するまでは細孔内に取り残されることになる。

Cab-o-sil (シリカ) の微粉末を 1.0 および 2.0 GPa で加圧成型した試料について、ベンゼンおよびメタノールによる等温収着線を測定した。1.0 GPa 加圧試料の実測収着曲線は単一方充てん型の理論線に、また 2.0 GPa の実測線は体心立方充てん型の理論線に各々よく一致し、成型圧力の増大が充てん密度の増加を来したことが、および提出したモデルが現実の収着現象をよく説明していることが示された。

さらに同じく単位球充てんモデルに対して提出された Kiselev らの収着機構との比較検討を行なった結果、著者の機構による方がよりよく実験結果を説明できることが分った。

第 3 章 現実多孔体の細孔内における気液相転移現象

現実多孔体の細孔構造をより妥当に近似するモデルとして三次元網目構造モデルを提出し、気液相転移現象を考察した。このモデルの特徴は細孔の網目構造を考慮に入れたことにあり、これによって相転移におけるヒステレシス現象を妥当に説明できるようになる。

吸着過程においては、単分子収着層が完成したのち、比圧の増加に伴い半径の小さい細孔から順次 Kelvin 式に従って収着質の凝縮が起きる。一方脱着過程においては、蒸発は気液界面からのみ起こり、その結果各比圧における蒸発量は、細孔半径の分布のみならず、各細孔の配列の順序・様式等の網目構造因子によっても支配され、ヒステレシスが発生する。

多孔性のアルミナおよびシリカの幾つかの試料について、ベンゼン、水およびメタノールによる等温収着線の実測結果から得た細孔特性曲線は、収着質の種類によらず各多孔体について固有のものとなり、提出された気液相転移機構の妥当なことを示している。

さらに提出した機構に従うと、細孔の配列様式が分れば、等温脱着曲線は吸着曲線の実測結果から理論的に予見できる。ここでは各種の大きさの細孔が無秩序な順序で連なった立体模型を紙上に構成し、モンテカルロ法によって液体脱着の模擬実験を試みた。得られた脱着の理論的シミュレート曲線は、実測された脱着曲線をよく説明しており、機構の妥当性を支持している。

第 4 章 細孔内における気液固三相平衡系

現実多孔体の細孔構造は非常に複雑なこともあって、これまで細孔内三相平衡系の理論的解明は殆んど進んでいない。ここでは前章に提出した細孔構造モデルを基礎にして、気液固三相系の細孔内における妥当な分布状態を考察し、各相の機械的および熱力学的釣合条件から平衡状態式を導いた。

飽和収着状態または脱着過程にある収着系についてのみ考えるならば、系内の気相は全て連続しており、可能な三相平衡系は次の二つの場合に限定される。

Case I; 気相との界面 (外表界面) が気/液で、凝縮体内部に液/固界面がある場合。

Case II; 外表界面が気/固で、内部に液/固界面がある場合。

各々の場合について、温度 T とこれに平衡な各界面の曲率半径 R との関係は次のように表わされる。

Case I ; (L/G 外表界面)

$$\Delta H_{SL} \ln(T_0/T) = 2(V_L - V_S)(r_{LG}/R_{LG}) + 2V_S(r_{SL}/R_{SL}) \quad (1)$$

Case II ; (S/G 外表界面)

$$\Delta H_{SL} \ln(T_0/T) = 2(V_L - V_S)(r_{SG}/R_{SG}) + 2V_L(r_{SL}/R_{SL}) \quad (2)$$

ここで ΔH_{SL} , T_0 は収着質のバルクの状態での融解熱および融点を、また V は各相の分子容を、 r は各界面の界面張力を表わす。また添字は相または界面の種類を表わしている。

さらに、外表界面の曲率半径が(3)式の条件を満足するときには、両Caseの状態の共存が可能で

$$(r_{SG}/R_{SG}^f) = \Gamma(r_{LG}/R_{LG}^f) \quad (3)$$

$$\text{ただし } \Gamma = (r_{LG} - r_{SL})/r_{LG}$$

あり、この条件下で外表界面の液固相転移が起きる。ここで添字 f は両Case間の遷移可能状態を表わす。この遷移条件は外表界面の位置する細孔の大きさ、即ち収着量によって定まり、その前後で系はCase I または II の何れか一方の状態のみを取る。

さらに“液相の凝固は気相または固相との界面においてのみ起こる”ものとして、三次元網目構造モデル細孔内での凝固・融解の機構を考察し、気液相転移機構との相似性を指摘した。

第5章 細孔内液固相転移理論の実験的証明

多孔性のアルミナおよびシリカに種々の量のベンゼン ($m.p. = 5.5^\circ C$) を収着させた等量系について、室温から $-50^\circ C$ の範囲で示差熱および平衡蒸気圧の測定を行ない、次の結果を得た。収着状態の物質の温度降下過程における凝固の開始は、通常融点より低く、用いた多孔体と収着量とによって定まる温度で起こるが、系が飽和収着状態にあるときには、凝固の開始点は通常融点と等しくなる。相転移温度は点ではなく、広い温度範囲に分布しており、転移量は温度の関数である。温度変化の過程に伴い転移量と温度の関係にはヒステレシスが生じ、融解は凝固より高い温度域で起こる。また平衡蒸気圧は、凝固・融解に関わらず、バルクの状態のベンゼンの同温度における平衡蒸気圧を超えない。

等温収着線の測定から得られた各多孔体の細孔特性曲線を用い、前章で述べた平衡状態式(1)および(2)と、凝固・融解の機構を基にして、示差熱曲線の理論的シミュレーションを試みたが、全ての測定結果について、ヒステレシス現象をも含めた実測曲線の形状をよく説明できた。また凝固の開始温度については、これを外表界面の転移点として捉え、遷移条件式(3)によって定量的に説明した。さらにこれらの関係式は、温度変化による収着質の膨張・収縮の現象を利用して同時に行なった、示差熱とは別の側面からの実験によっても定量的に確かめられた。これらのことは細孔内液固相転移において観察される異常現象を、毛管凝縮理論の立場から、多孔体の細孔構造との関連で説明できることを示したものである。

細孔内液固相転移現象に対し、Brunらは平衡論的条件が許せば固相核の発生は常に可能だとし、またBerezinらは凝縮液の固化は細孔の外で起こるとして、各々著者とは異なる立場を取っているが、ここではこれらの説との比較検討も行なった。

論文審査の結果の要旨

多孔体の細孔構造ならびにその細孔内に分散保持された物質、いわゆる収着物質については、数多くの研究が行われている。特に細孔内の収着質が通常の塊状態と異なった性質を示すことに対しては、たとえば毛管凝縮理論のような理論的研究および数多くの多孔体、収着質についての等温収着曲線の測定のような実験的研究が行われて来ているが、なお、完全な解決にはほど遠い。

盛岡良雄はこの問題を取り上げ、収着状態の物質の気液相および液固相転移において現われる異常現象を多孔体構造に対し、新しいモデルを適用することによって説明することを試み、満足すべき結果を得た。

従来よりの研究成果を総括した第1章緒論について、第2章には、細孔構造を単位微小球の充てん体の充てん間隙として近似し、特に従来取扱いが困難なため検討されなかった体心立方型充てん、ダイヤモンド型充てんおよび二段六球面型充てんをも取上げて理論的等温吸脱着線の計算を行い、測定曲線との比較を行った結果を述べている。従来提出されているKiselevらの収着機構よりも、実験結果をよりよく説明していることは著者の理論の優れていることを示すものである。

さらに、実際の多孔体の細孔構造をより妥当に近似できるモデルとして、三次元網目構造を提案し、気液相転移におけるヒステリシス現象のより定量的な説明を行った。(第3章)。著者がこの機構によって等温吸着曲線の測定結果から脱着の場合の理論曲線を計算することに成功していることは、強調する必要がある。

第4章では、第3章で提案した細孔構造モデルを用い、細孔内の気液固三相系の平衡を取扱い、平衡状態式の誘導を行っている。また、実際に起こり得る場合を想定し、細孔内における凝固、融解の機構を考慮し、これらと気液相転移との相似性を指摘している。

この細孔内液固相転移理論が果して実際の現象を説明できるかどうかは証明が必要である。第5章には多孔性のアルミナおよびシリカに種々の量のベンゼンを吸着させた等量系の示差熱曲線を測定し、実験的証明を行った結果を記している。第4章で述べた平衡状態式と凝固、融解の機構を基にした示差熱曲線の理論的シミュレーションはヒステリシス現象をも含めて実測曲線と見事に一致している。

以上述べたように、盛岡良雄提出の学位論文は多孔体の細孔内に収着した物質の相転移現象という従来十分に説明できなかった現象を、細孔構造に対し新しいモデルを提案することにより定量的に説明したものであり、著者が自立して研究活動を行うに必要な高度な研究能力と学識を有することを示している。

よって、審査員一同は盛岡良雄提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。